

PCT/L

0370705234

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

2004.03

Handwritten signature

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月27日

REC'D 14 MAY 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-088363

[ST.10/C]:

[JP2002-088363]

出願人

Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社  
デーエスエム ナムローゼ フェンノートシャップ

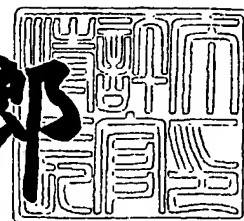
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3023871

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01461403

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 杉本 雅信

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 杉本 英樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 重本 建生

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 小宮 全

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 宇加地 孝志

【特許出願人】

    【識別番号】 000004178

    【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 592222639

    【氏名又は名称】 デーエスエム ナムローゼ フェンノートシャップ

【代理人】

【識別番号】 110000084

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

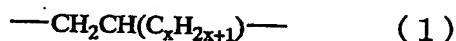
【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液状硬化性樹脂組成物 1 0 0 重量部中に、

(a) (a-1) 下記式 (1)、

【化 1】

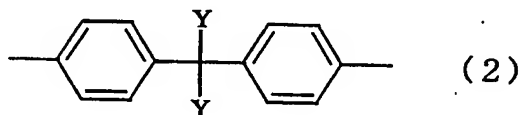


(式中、x は 1 以上 5 以下の整数である。)

で表される構造単位と、

式 (2)、

【化 2】



(式中、Y は水素原子又はメチル基である。)

で表される構造又は脂環構造とを含んでなる数平均分子量 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 のジオール、

(a-2) ジイソシアネート及び

(a-3) 水酸基含有 (メタ) アクリレート

の反応により得られるウレタン (メタ) アクリレートを 5 ~ 8 5 重量部、

(b) 重合性モノマーを 5 ~ 8 5 重量部、

(c) 光重合開始剤を 0. 0 1 ~ 1 0 重量部

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記式 (1) において x が 1 又は 2 である請求項 1 記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 硬化後のガラス転移温度が 8 5 °C 以下であり、かつ、応力緩和時間が 3 0 分以下である請求項 1 又は 2 記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 光ファイバの二次被覆用若しくはテープ材用である請求項1～3のいずれか1項記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の液状硬化性樹脂組成物に放射線を照射することを特徴とする硬化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関し、詳しくは残留応力を残しにくい光ファイバコート材を与える液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

光ファイバの製造において、ガラスファイバーを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、光ファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設けた構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバ素線を実用に供するため、平面上に数本、例えば4本又は8本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ状構造にしたものや、このテープ状構造物を更に結束材で束ねた光ファイバテープ心線を作ることが知られている。この第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をソフト材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をハード材、光ファイバ素線を束ねてテープ状構造物を形成する材料ものやテープ状構造物の結束材をテープ材と称している。このような光ファイバの被覆材として用いられる硬化性樹脂組成物には、常温で液状であって塗布性に優れた低い粘度を示すこと；硬化が速く生産性が良好であること；硬化物が十分な強度及び柔軟性を有すること；硬化物が広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ないこと；硬化物が耐熱性及び耐加水分解性に優れていること；硬化物が経時的物性変化が少なく、長期信頼性に優れていること；硬化物が酸、アルカリ等の薬品に対する耐性に優れていること；硬化物が吸湿性及び吸水性が低いこと；硬化物が耐光性に優れていること；硬化物が耐油性に優れていること；硬化物が光ファイバに悪影響を及ぼす水素ガスの発生量が少ないこと等の特性が要求されてい

る。

#### 【0003】

上記の各光ファイバ被覆層のうちセカンダリ材やテープ材は下層のプライマリ材やガラスを保護する目的で、高いヤング率となるように設計されているが、ガラス転移点が高くなったり、応力を緩和しにくくなるなどの弊害が生じる。具体的には、セカンダリ材やテープ材のガラス転移温度が高いと製造時の冷却過程で高い熱応力が残りやすく、プライマリ材やガラスに負担をかけ伝送ロスの原因となる。また、応力を逃がしにくい被覆材は、光ファイバに熱や変形の刺激が加わったときに、被覆材が残留応力を内包したり高い応力をそのまま下層のプライマリ材やガラスに伝達してしまうこととなり、伝送ロスの原因となる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような事情から、本発明は、光ファイバコート材としての特性を維持しながら、低いガラス転移温度をもち、かつ、応力緩和速度の速い特性を示すセカンダリ材やテープ材に好適な液状樹脂組成物を提供することを目的としている。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、液状硬化性樹脂組成物の組成について種々検討した結果、特定の構造を有するジオールを用いて得られたウレタン（メタ）アクリレートと、重合性モノマーと、光重合開始剤とを一定の量比で配合することにより、当該液状硬化性樹脂組成物の硬化体が従来より低いガラス転移温度と速い応力緩和速度を示すことにより応力緩和に優れることを見いだして本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の（a）成分であるウレタン（メタ）アクリレートは、ジオール、ジイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートとを反応させることにより製造される。すなわち、ジイソシアネートのイソシアネート基を、水酸基及び水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基と、それぞれ反応させることにより製造される。

## 【0007】

この反応としては、例えばジオール、ジイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ジオール及びジイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；ジイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでジオールを反応させる方法；ジイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでジオールを反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。

## 【0008】

当該（a）成分の製造に用いられるジオールは、（a-1）上記式（1）の構造と式（2）の構造又は脂環構造とを含んでなる数平均分子量300～1000のジオールである。

## 【0009】

本発明で用いるジオール（a-1）のうち、式（1）の構造としては、プロピレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）、1,2-ブチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ）、1,2-ペンチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ ）、1,2-ヘキシレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-$ ）、1,2-ヘプチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})-$ ）が挙げられる。このうちプロピレン基及びブチレン基が好ましい。

## 【0010】

脂環構造を有する連結基としては、3～7員の脂環構造を有する連結基、例えばシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環及びシクロヘプタン環から選ばれる環構造を有する2価の連結基が挙げられる。このうち、シクロヘキサン環を有する2価の連結基が好ましい。

## 【0011】

本発明で用いるジオール（a-1）は、前記式（1）の構造と前記式（2）又は脂環構造とを有する限り、特に限定されないが、例えば脂環式ポリエーテルジオールあるいは芳香族ポリエーテルジオールなどのポリエーテルジオール類などが挙げられる。これらのジオールは、単独で又は二種以上を併用して用いることもできる。これらのジオールにおける各構造単位の重合様式は特に制限されず、

ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合のいずれであってもよい。

【0012】

脂環式ポリエーテルジオールとしては、例えば水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、1,4-シクロヘキサンジオールのアルキレンオキシド付加ジオールなどの脂環構造を有するジオールのアルキレンオキシド付加ジオールなどであって式(1)の構造を含むものが挙げられる。

【0013】

更に、芳香族ポリエーテルジオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオールなどであって式(1)の構造を含むものが挙げられる。

【0014】

上記芳香族ポリエーテルジオールは、例えばユニオールDAB400、DAB800、DAB1000、DAB2000、DB400、DB800、DB1000、DB2000（以上、日本油脂（株）社製）などの市販品としても入手することができる。

【0015】

これらのジオール(a-1)は、その他のジオールと併用することもできる。併用することのできるジオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加ジオール、エチレンオキシドとブチレンオキシドの共重合体によるジオール、プロピレングリコール等が挙げられる。これらの市販品としては、DA400、DA700、DA1000、DA1500、DA2000、DA4000（以上、日本油脂（株）社製）、EOBO1000、EOBO2000（以上、第一工業製薬（株）社製）、PPG700、PPG1000、PPG2000（以上、旭硝子（株）社製）等が挙げられる。

【0016】

本発明で用いる(a-2)ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとして、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6



ートリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。脂環族ジイソシアネートとして、例えば、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとして、例えば、1, 6-ヘキサンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。このうち、2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。これらのジイソシアネートは単独で用いても、2種以上併用しても良い。

#### 【0017】

本発明で用いる(a-3)水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、水酸基が第一級炭素に結合した水酸基含有(メタ)アクリレート(第一水酸基含有(メタ)アクリレートという)、及び水酸基が第二級炭素に結合した水酸基含有(メタ)アクリレート(第二水酸基含有(メタ)アクリレートという)を用いることが好ましい。水酸基が第三級炭素に結合した水酸基含有(メタ)アクリレート(第三水酸基含有(メタ)アクリレートという)はイソシアネート基との反応性に劣るため好ましくない。

第一水酸基含有(メタ)アクリレートとして、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ

) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、及び下記式 (3)

【0018】

【化3】



【0019】

(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1～3の数を示す) で表される (メタ) アクリレート等が挙げられる。

第二水酸基含有 (メタ) アクリレートとして、例えば、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート等が挙げられ、また、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、(メタ) アクリル酸との付加反応により得られる化合物が挙げられる。

【0020】

本発明の (a) 成分の合成において、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2, 6, 7-トリメチル-1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等から選ばれるウレタン化触媒を、反応物の総量に対して0. 01～1重量%を用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常5～90℃、特に10～80℃で行うのが好ましい。

【0021】

本発明で用いられる (a) ウレタン (メタ) アクリレートの数平均分子量は、ゲルパーミューレーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算の分子量で300～10, 000であり、好ましくは400～7, 000である。分子量が3

0 0 未満ではその硬化物の破断伸びが低いことがあり、1 0, 0 0 0 を超えると粘度が高くなることがあり好ましくない。

#### 【0 0 2 2】

(a) ウレタン (メタ) アクリレートは、液状硬化性樹脂組成物 1 0 0 重量部中に、5 ~ 8 5 重量部、特には 1 0 ~ 8 0 重量部配合することが好ましい。5 重量部未満では硬化物の延伸性が低く、8 5 重量部を超えると液状硬化性樹脂組成物の粘度が高くなる。

#### 【0 0 2 3】

本発明では上記のジオールを用いたウレタン (メタ) アクリレート以外に、異なる構造をもつウレタン (メタ) アクリレートを併用することができる。

例えば、ジイソシアネート 1 モルに対して水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物 2 モルを反応させたウレタン (メタ) アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン (メタ) アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと 2, 5 (又は 2, 6) -ビス (イソシアネートメチル) -ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと 2, 4 -トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートと 2, 4 -トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物等が挙げられる。

#### 【0 0 2 4】

本発明の (b) 成分である重合性モノマーは、重合性単官能ビニルモノマー又は重合性多官能モノマー等から選択される。

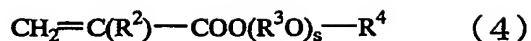
#### 【0 0 2 5】

重合性単官能モノマーとしては、例えば N -ビニルピロリドン、N -ビニルカプロラクタム等のビニル基含有ラクタム、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の脂環式構造含有 (メタ) アクリ

レート、ベンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等が挙げられる。更に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、 $\gamma$ -オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル下記式（4）～（6）

【0026】

【化4】

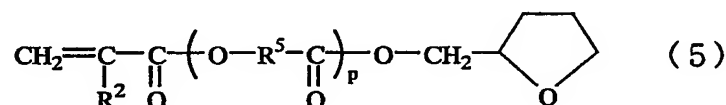


【0027】

(式中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 $s$ は0～12、好ましくは1～8の数を示す)

【0028】

【化5】

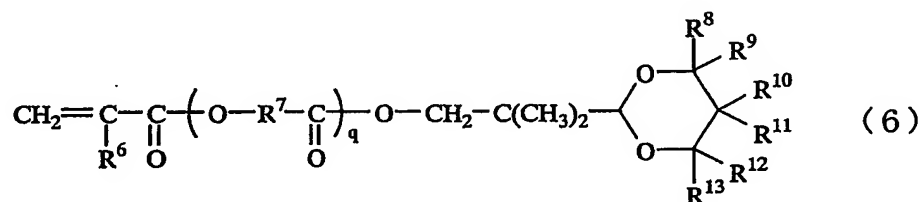


【0029】

(式中、 $\text{R}^2$ は前記と同じ意味を有し、 $\text{R}^5$ は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 $p$ は0～8、好ましくは1～4の数を示す)

【0030】

【化6】



【0031】

(式中、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{13}$ は互いに独立で水素原子又はメチル基を示し、 $q$ は0～8、好ましくは1～4の数を示す)で表わされる化合物等が挙げられる。

【0032】

市販品として、アローニクスM111、M113、M114、M117（以上、東亜合成（株）製）；KAYARADTC110S、R629、R644（以上、日本化薬（株）製）；ビスコート3700、ビスコート#320、ラウリルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

## 【0033】

重合性多官能モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体のジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体のジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

## 【0034】

市販品としては、例えばユピマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学（株）製）；ビスコート700（大阪有機化学工業（株）製）；リボキシ VR-77（昭和高分子株式会社製）KAYARAD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330、MANDA（以上、日本化薬（株）製）；アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。これらのうち、特にリボキシ VR-77、KAYARAD MANDA、及びビスコート700が好ましい。

## 【0.035】

これらの（b）重合性モノマーは、組成物中100重量部中に5～85重量部、特に10～80重量部配合するのが好ましい。5重量部未満では組成物の粘度が高くなりすぎて塗工性が悪くなり、また、85重量部を超えると硬化物の靱性が悪くなる。

## 【0036】

なお、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を用いて放射線をするにより硬化することができる。あるいは、放射線硬化と熱硬化を併用しても良い。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等をいう。

## 【0037】

また、本発明の液状硬化性樹脂組成物を光硬化させる場合には、（c）光重合開始剤が用いられ、必要に応じて、更に光増感剤を併用するのが好ましい。ここで、光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；IRUG ACURE184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61（以上、チバケミカルスペシャリティー製）；LucirinLR8728（BASF社製）；Darocure1

116、1173（以上、メルク社製）；ユベクリルP36（UCB社製）等が挙げられる。また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル；ユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

#### 【0038】

本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱及び放射線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。これらの(c)光重合開始剤は、組成物100重量部中に0.1～10重量部、特に0.5～7重量部配合するのが好ましい。熱硬化のためには、通常、過酸化物、アゾ化合物等の熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチル-オキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

#### 【0039】

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で硬化性の他のオリゴマー又はポリマー、反応性希釈剤、その他の添加剤等を配合することができる。

#### 【0040】

上記硬化性の他のオリゴマー又はポリマーとしては、例えばポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかのビニルモノマーとの共重合体とアクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。

#### 【0041】

また、上記成分以外に各種添加剤、例えば酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えばI r



ganox1010、1035、1076、1222（以上、チバケミカルスペシャリティー製）、Antigen P、3C、FR、GA-80（住友化学（株）製）等が挙げられ；紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバケミカルスペシャリティー製）、Seesorb102、103、501、202、712、704（以上、シプロ化成（株）製）等が挙げられ；光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD（以上、チバケミカルスペシャリティー製）、サノールLS770（三共（株）製）、Sumisorb TM-061（住友化学工業（株）製）等が挙げられ；シランカップリング剤としては、例えば $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

## 【0042】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、その硬化体のガラス転移温度が85℃以下であることが好ましく、更に好ましくは80℃以下であり、特に好ましくは75℃以下である。液状硬化性樹脂組成物の硬化体のガラス転移温度が85℃を越えると、製造時の冷却過程で高い熱応力が残りやすい。光ファイバ被覆材用途では、プライマリ材やガラスに負担をかけ伝送ロスの原因となる。

## 【0043】

また、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、その硬化体の応力緩和時間が30分以下であることが好ましく、更に好ましくは20分以下であり、特に好ましくは10分以下である。液状硬化性樹脂組成物の硬化体の応力緩和時間が30分を越えると、例えば光ファイバ被覆材用途では、応力を逃がしにくい被覆材は、光ファイバに熱や変形の刺激が加わったときに、被覆材が残留応力を内包したり高い応力をそのまま下層のプライマリ材やガラスに伝達してしまうこととなり、伝送ロスの原因となる。

## 【0044】

ここで、ガラス転移温度は、硬化フィルムの動的粘弾性測定による、損失正接のピーク温度として測定することができる。また、緩和速度は硬化フィルムを、温度23℃相対湿度50%下で一軸延伸機により1000mm/minの速さで6%まで延伸して保持した時に、初期応力の37%に応力が減衰したときの時間で測定できる。

【0045】

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部と記述してあるのは重量部を意味する。

【0046】

#### 実施例1

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート17.2部、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.015部、ジブチル錫ジラウレート0.05部、フェノチアジン0.005部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度を20℃以下になるように制御しながら11.4部滴下した後、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量800のビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加ジオール（日本油脂（株）社製）29.2部、数平均分子量400のビスフェノールAのエチレンオキサイド付加ジオール（日本油脂（株）社製）5.1部を液温度70～75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。次にイソボニルアクリレート12.6部、ビニルカプロラクタム8.7部、ビスコート#320（大阪有機工業（株）社製）12.6部、Irgacure184（チバスペシャリティケミカルズ製）を2.9部、Irganox1035（チバスペシャリティケミカルズ製）を0.3部配合して、均一な液体になるまで攪拌して、本発明の液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0047】

#### 実施例2

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート18.1部、

2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.015部、ジブチル錫ジラウレート0.05部、フェノチアジン0.005部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度を20℃以下になるように制御しながら18.1部滴下した後、更に1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量700のプロピレンオキシドジオール（旭硝子（株）社製）27.5部、数平均分子量400のビスフェノールAのエチレンオキシドとプロピレンオキシド付加ジオール（日本油脂（株）社製）5.1部を液温度70～75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。次にイソボニルアクリレートを12.6部、ビニルカプロラクタム8.7部、ビスコート#320（大阪有機工業（株）社製）12.6部、Irgacure184（チバスペシャリティケミカルズ製）を2.9部、Irganox1035（チバスペシャリティケミカルズ製）を0.3部配合して、均一な液体になるまで攪拌して、本発明の液状硬化性樹脂組成物を得た。

## 【0048】

## 実施例3

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート17.3部、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.015部、ジブチル錫ジラウレート0.05部、フェノチアジン0.005部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートを液温度を20℃以下になるように制御しながら14.7部滴下した後、更に1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量800のビスフェノールAのプロピレンオキシド付加ジオール（日本油脂（株）社製）28.9部を液温度70～75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。次にイソボニルアクリレートを7.7部、ビニルカプロラクタム8.6部、ビスコート#320（大阪有機工業（株）社製）13.9部、ビスコート#700（大阪有機工業（株）社製）5.7部、Irgacure184（チバスペシャリティケミカルズ製）を2.9部、Irganox1035（チバスペシャリティケミカルズ製）を0.3部配合して、均一な液体になるまで攪

拌して、本発明の液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0049】

#### 実施例 4

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート 15.5 部、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.015 部、ジブチル錫ジラウレート 0.05 部、フェノチアジン 0.005 部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が 10℃ 以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度を 20℃ 以下になるように制御しながら 10.4 部滴下した後、更に 1 時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量 1000 のエチレンオキシドとブチレンオキシドの共重合体（第一工業製薬（株）社製）31.8 部、数平均分子量 400 のビスフェノール A のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド付加ジオール（日本油脂（株）社製）5.1 部を液温度 70～75℃ にて 3 時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 重量% 以下になった時を反応終了とした。次にイソボニルアクリレート 12.6 部、ビニルカプロラクタム 8.7 部、ビスコート #320（大阪有機工業（株）社製）12.6 部、Irgacure 184（チバスペシャリティケミカルズ製）を 2.9 部、Irganox 1035（チバスペシャリティケミカルズ製）を 0.3 部配合して、均一な液体になるまで攪拌して、本発明の液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0050】

#### 比較例 1

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート 13.25 部、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.015 部、ジブチル錫ジラウレート 0.05 部、フェノチアジン 0.005 部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が 10℃ 以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度を 20℃ 以下になるように制御しながら 11.8 部滴下した後、更に 1 時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール 31.8 部、数平均分子量 400 のビスフェノール A のエチレンオキサイド付加ジオール（日本油脂（株）社製）4.6 部を液温度 70～75℃ にて 3 時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 重量% 以下になった時を反応終了とし

た。次にイソボニルアクリレートを7.7部、ビニルカプロラクタム8.8部、ビスコート#700（大阪有機工業（株）社製）7.0部、ユピマーUV SA 1002（三菱化学（株）社製）16.2部、Irgacure 184（チバスペシャリティケミカルズ製）を2.9部、Irganox 1035（チバスペシャリティケミカルズ製）を0.3部配合して、均一な液体になるまで攪拌して液状硬化性樹脂組成物を得た。

#### 【0051】

評価方法：

ヤング率、ガラス転移温度の測定、応力緩和速度の測定に用いる硬化フィルムを以下の方法で作成した。

試験用フィルムの作成：250ミクロン厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布し、これを空気下で $1\text{ J/cm}^2$ のエネルギーの紫外線で照射して硬化して試験用フィルムを得た。

#### 【0052】

ヤング率測定：島津製作所（株）社製を用いて、硬化フィルムから延伸部が幅6mm、長さ25mmとなるように短冊状サンプルを作成して、温度23℃、湿度50%下で引っ張り試験を行った。引っ張り速度は $1\text{ mm/min}$ で2.5%歪みでの抗張力からヤング率を求めた。

#### 【0053】

ガラス転移温度の測定：エーアンドディ（株）社製を用いて、加振振動数35Hz昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ で測定した。この時得られる、損失正接のピーク温度を読みとった。

#### 【0054】

応力緩和速度の測定：島津製作所（株）社製を用いて、ヤング率測定と同じ形状のフィルムサンプルを温度23℃相対湿度50%下で $1000\text{ mm/min}$ の速度で6%ひずみになるように引っ張り保持して、初期応力から応力の減衰を測定した。応力が初期応力の37%に減衰したときの時間を求めた。

#### 【0055】

素線の残留応力の影響の測定：光ファイバ線引き時に被覆材内部に残留応力が

あると、加に対して不安定であり、加熱時に寸法が縮まる現象が見られるため、残留ひずみの影響の判断とした。

以下に、光ファイバ素線の作製と、ファイバを加熱したときの寸法変化の測定方法について示す。

#### 【0056】

光ファイバの作製：

##### プライマリ材

攪拌機を備えた反応容器に、2，4-トリレンジイソシアネート6．6部、2，6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0．015部、ジブチル錫ジラウレート0．48部、フェノチアジン0．005部及びIBXA（大阪有機化学工業製）16．2部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレート（ローム・アンド・ハースジャパン（株）製）10．8部、ビニルカプロラクタム4．8部、ラウリルアクリレート5．6部及びIrganox 1035（チバガイギー製）0．2部を加え、液温度40～50℃にて30分攪拌した。その後、30～40℃に制御しながらジエチルアミン0．1部を添加して30分攪拌し、更に液温度を50～60℃に制御しながら、ビス-（2，6-メトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド1部及びDarocure 1173（メルク製）1部を加え、均一透明な液体となるまで攪拌した。この手法によりプライマリ材を得た。

#### 【0057】

##### 線引き

光ファイバ線引き装置（吉田工業製）を使用して、メタル線の上にプライマリ材を塗布硬化したのちに、本発明の実施例の組成物、及び、比較例の組成物を塗布した。

光ファイバの線引き条件は以下のようにした。光ファイバの線径は、メタル線は直径  $125\mu\text{m}$  であったが、これに上述の一次被覆材を塗布硬化し直径が  $200\mu\text{m}$  になるように調整した。更に形成された一次被覆材の上に、実施例又は比較例の組成物を塗布し、硬化した時点で  $250\mu\text{m}$  になるように調節して塗布した。光ファイバの線引き速度は、紫外線照射装置はORC製UVランプ、SMX 3.5kwを使用した。塗布性の評価は光ファイバの線速を  $1000\text{m}/\text{min}$  とした。

## 【0058】

光ファイバの加熱時の寸法変化測定

SEIKO電子(株)社TMAを用いて、昇温速度  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $0.3\text{g}$  定荷重圧縮下で光ファイバの寸法変化を測定した。

## 【0059】

試験結果の判定

各測定で以下の条件を満足するものを合格とした。

ヤング率： $600\sim 1000\text{MPa}$  の範囲内

ガラス転移温度： $85^{\circ}\text{C}$  以下

応力緩和速度：30分以内

残留応力の影響：加熱に対して、単調に寸法の減少がない場合

## 【0060】

試験結果を表1に示す。

## 【0061】

【表1】

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ヤング率 (MPa)	750	900	840	800	900
ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	73	74	80	72	110
応力緩和速度 (分)	2	5	16	8	40
加熱時の寸法減少の有無	なし	なし	なし	なし	あり
判定	合格	合格	合格	合格	不合格

## 【 0 0 6 2 】

表 1 から比較例 1 はガラス転移温度、応力緩和速度が本発明の範囲外であり、被覆層に残留応力があることがわかる。これに対して、本発明の実施例 1 ～ 4 はヤング率がセカンダリ材、テープ材として好適でありガラス転移温度が低く応力緩和速度が速いため、光ファイバ製造時に被覆材内部に応力を残しにくいことがわかる。

## 【 0 0 6 3 】

## 【発明の効果】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、セカンダリ材、テープ材に好適であり、硬化物のガラス転移温度が低く残留応力が少ないことから、光ファイバコート材として好適である。



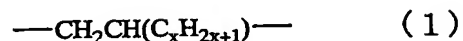
【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 液状硬化性組成物 1 0 0 重量部中に、

(a) (a-1) 下記式 (1)、

【化 1】

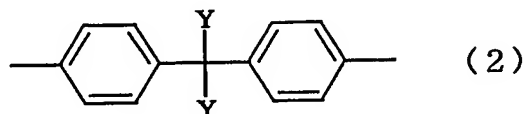


(式中、x は 1 以上 5 以下の整数である。)

で表される構造単位と、

式 (2)、

【化 2】



で表される構造又は脂環構造とを含んでなる数平均分子量 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 のジオール、

(a-2) ジイソシアネート及び

(a-3) 水酸基含有(メタ)アクリレート

の反応により得られるウレタン(メタ)アクリレートを 5 ~ 8 5 重量部、

(b) 重合性モノマーを 5 ~ 8 5 重量部、

(c) 光重合開始剤を 0. 0 1 ~ 1 0 重量部

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【効果】 本発明の液状硬化性樹脂組成物は、セカンダリ材、テープ材に好適であり、硬化物のガラス転移温度が低く残留応力が少ないことから、光ファイバコート材として好適である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-088363
受付番号	50200433569
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年 3月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 3月27日

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地2丁目11番24号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592222639

【住所又は居所】 オランダ国 6411 テーエー ハールレン  
ヘット オーフェルローン 1

【氏名又は名称】 デーエスエム ナムローゼ フェンノートシャッ  
プ

【代理人】

申請人

【識別番号】 110000084

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同  
ビル

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592222639]

1. 変更年月日 2000年11月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 オランダ国 6411 テーエー ハールレン ヘット オー  
フェルローン 1

氏 名 デーエスエム ナムローゼ フェンノートシャップ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**